

320348



Case 5336/2/E

320348

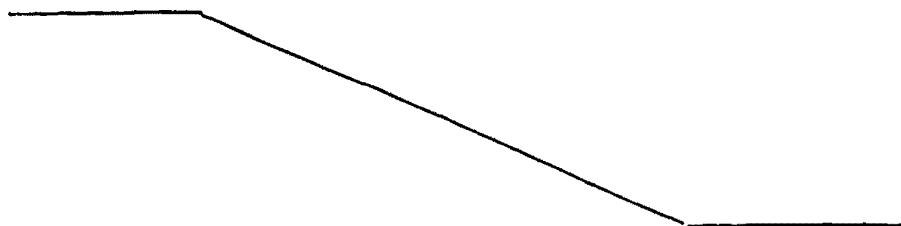
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA SINTESIS DE POLIMEROS PROTEGIDOS
CONTRA LA ACCION DE LOS RAYOS ULTRAVIOLETA", a favor de la
firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

- . -

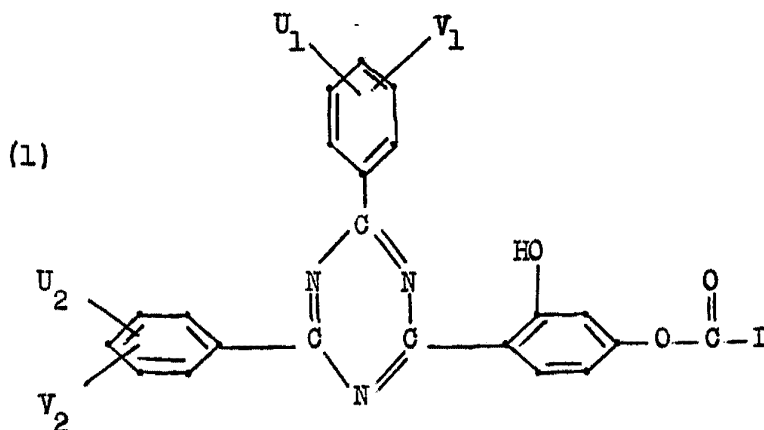
MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que, mediante ligadura de grupos alquenílicos, se llega a nuevos y valiosos polímeros protegidos contra la acción nociva de los rayos ultravioleta, si, con ayuda de catalizadores de polimerización, se hace reaccionar 0,1 a 100%, por lo menos, de un compuesto de la fórmula





320348³DI



10.

donde

U_1 y U_2 significan un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un grupo metílico,

V_1 y V_2 significan un átomo de hidrógeno o un grupo metílico y

15.

D significa un grupo alquénico de peso molecular bajo,

y 99,9 a 0%, por lo menos, de otro compuesto capaz de reaccionar con los grupos alquénicos.

20.

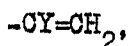
Los nuevos polímeros contienen por lo tanto de 0,1 a 100%, por lo menos, de elementos estructurales de un compuesto de la fórmula (1) y de 99,9 a 0%, por lo menos, de elementos estructurales de otro compuesto polimerizable.

25.

En las materias de partida de la fórmula (1), D significa, por ejemplo, un grupo de la composición

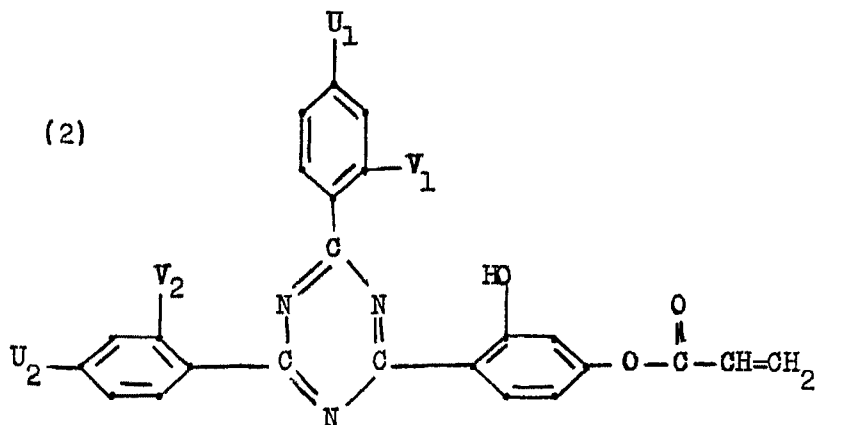


320348



5. donde Y representa un grupo metálico o, preferentemente, un átomo de hidrógeno. D puede ser además uno de los grupos $-CH=CH-CH_3$ o $-C(C_2H_5)=CH_2$. Los grupos metálicos U y /o V, así como el átomo de cloro U, pueden hallarse en posición meta o, particularmente, en posición para, o respectivamente en posición orto y para, respecto al enlace con el anillo triacínico, por ejemplo de la manera siguiente:

10.



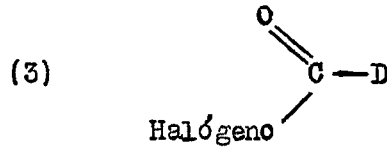
20. donde U_1, U_2, V_1 y V_2 tienen el significado ya expuesto. U_1 y U_2 , así como V_1 y V_2 , pueden ser iguales o diferentes.

25. A los hidroxifeniltriacinas de la fórmula (1) se llega por métodos ya de sí conocidos, por ejemplo haciendo reaccionar 2',4'-dihidroxifeniltriacinas correspondientes, en presencia de aminas terciarias y en disolventes orgánicos

320348

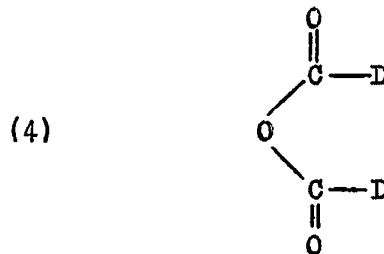


inertes, con haluros de ácido de la fórmula



5.

o anhídridos de ácido de la fórmula



10.

donde D tiene el significado expuesto antes.

15.

Según la naturaleza de la amina terciaria, se obtiene directamente el compuesto deseado con el grupo alquilénico D (como ocurre, por ejemplo, con la trietilamina) o bien se origina primeramente (por ejemplo, con bases piridínicas)

20.

un grupo alquilénico de peso molecular bajo, que está ligado por una parte al grupo $\text{-O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ y por otra parte a un átomo de nitrógeno cuaternario, perteneciente a la base respectiva. De este compuesto amónico cuaternario puede obtenerse fácilmente, mediante tratamiento en hidróxido alcalino acuoso, el compues-

25.

to alquilénico.



320348

- Los compuestos de 2',4'-dihidroxifenil-triacina que se han de hacer reaccionar con los haluros de ácido de la fórmula (3) o los anhídridos de ácido de la fórmula (4) son conocidos o pueden sintetizarse por métodos ya conocidos, por ejemplo mediante catalizadores de Friedel-Crafts, a partir de los correspondientes compuestos de la serie bencénica y con halogentriacinas apropiadas. Como ejemplos de los compuestos de las fórmulas (3) y (4) cabe citar los haluros (en particular, los cloruros) o los anhídridos del ácido acrílico, del ácido alfa-metilacrílico (ácido metacrílico), del ácido alfa-etilacrílico y del ácido crotonico.
- 5.
- 10.

- Según el invento, los compuestos de la fórmula (1) se someten a la polimerización. Esta puede consistir en homopolimerizarlos, copolimerizarlos con otros monómeros polimerizables o transformarlos por polimerización de injerto con polimerizados ya constituidos. Las polimerizaciones pueden efectuarse en bloque, en solución o en emulsión. Así, por ejemplo, los homopolimerizados pueden en general sintetizarse ventajosamente en disolventes orgánicos inertes, como el benceno.
- 15.
- 20.

- Para la copolimerización entran en cuenta los compuestos polimerizables usuales que llevan la agrupación atómica $H_2C=C<$, como los ésteres vinílicos de ácidos orgánicos (por ejemplo, acetato de vinilo, formiato de vinilo, butirato de vinilo o benzoato de vinilo), las vinilalquilcetonas,
- 25.

320348



- los haluros de vinilo (como el cloruro de vinilo o el cloruro de vinilideno), los compuestos de vinilarilo (como el estireno y los estirenos sustituidos), los compuestos de la serie del ácido acrílico, como los ésteres de ácidos acrílicos y alcoholes (por ejemplo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de dodecilo), nitrilo de ácido acrílico o amida de ácido acrílico y otras amidas sustituidas del ácido acrílico y el ácido metacrílico, el ácido cloracrílico, el ácido maleico o el ácido fumárico. Asimismo pueden utilizarse olefinas polimerizables, como isobutileno, butadienos, 2-cloro-butadienos o compuestos heterocíclicos, como N-vinilcarbazol, N-vinilimidazol, vinilpirrolidona o vinilpiridina; y también éteres insaturados, como el éter vinílico o el éter isobutilvinílico. Para la síntesis de polimerizados mixtos pueden emplearse uno o varios componentes. Pueden sintetizarse polimerizados mixtos binarios, terciarios o de estructura todavía más complicada. La copolimerización puede efectuarse en bloque, en solución o en emulsión, y pueden emplearse al mismo tiempo los catalizadores de polimerización usuales, como peróxidos orgánicos o inorgánicos o también catalizadores azoicos o mezclas.

Se obtienen valiosos polimerizados si se someten a la polimerización mixta en emulsión:

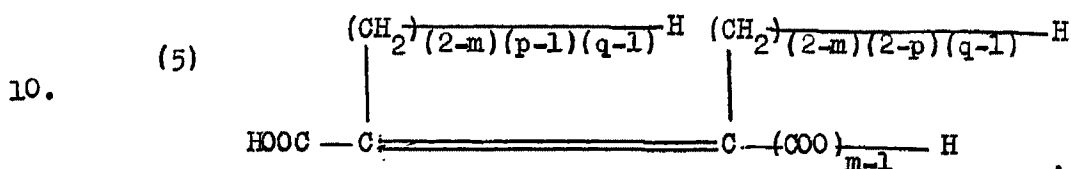
- a) compuestos monómeros de la fórmula (1), conformes a este invento, con

320348



- b) ésteres de ácidos polimerizables, sin capacidad de absorción de los rayos ultravioleta, y
- c) una pequeña cantidad de un ácido libre polimerizable.

5. En calidad de ésteres de ácidos polimerizables (b) entran preferentemente en consideración los ésteres alquílicos de los ácidos de la fórmula



donde

15. m, p y q significan cada una un número entero por valor de 2 a lo sumo,

o sea del ácido acrílico ($m = 1; q=1$), del ácido crotoníco ($m=1; p=1; q=2$), del ácido metacrílico ($m=1; p=2; q=2$) o del ácido fumérico ($m=2$). En calidad de ácidos libres (c) que pueden emplearse para este fin, cabe citar también el ácido

20. metacrílico y, en primer término, el ácido acrílico.

Además de los monómeros a), b) y c) pueden incorporarse todavía a estos polimerizados mixtos d) los de otra composición que contienen uno o más enlaces carbono-carbono insaturados etilénicamente, de preferencia los que

25. llevan la agrupación atómica $\text{H}_2\text{C}=\text{C} <$, como los ésteres vini-



320348

- licos de ácidos orgánicos (por ejemplo, éster vinílico de ácido fórmico, de ácido acético, de ácido butírico o de ácido benzoico), las vinilalquilcetonas, los haluros de vinilo (como el cloruro de vinilo o el cloruro de vinilideno), las amidas
5. de ácido acrílico o de ácido metacrílico, los derivados del ácido cloroacrílico y, en particular, el nitrilo de ácido acrílico o el estireno.

- La proporción cuantitativa de los diversos componentes de la composición indicada en a) hasta c) o bien a) hasta d) puede variar dentro de amplios límites. La cantidad del componente a) se determina fundamentalmente según la intensidad que se desea en la acción antiactínica. En general está indicado un contenido de 1 a 60% del componente a). El contenido de ácido libre c) debe ser por lo menos del 1% y por lo general no debe sobrepasar el 10%.
- 10.
- 15.

Por lo demás, tales polymerizaciones de emulsión pueden efectuarse de manera usual, ya de sí conocida, y con ayuda de emulgentes y catalizadores conocidos.

- Como materias de partida para la polymerización de injerto entran en cuenta todos los polímeros asequibles a esta reacción, pero en particular los polialquilenos como el polietileno. Por otra parte, la polymerización de injerto con estos polímeros y los compuestos triacínicos de la fórmula (1) puede efectuarse también con los catalizadores de formación radicalica usuales y de manera ya de sí conocida.
- 20.
- 25.

320348



En general, se actúa muy ventajosamente con disolventes orgánicos inertes. Mediante la polimerización de injerto, las hidroxifeniltriacinas de la fórmula (1) pueden implantarse también en la superficie de los polimerizados.

5. Como ya se ha dicho, el contenido de compuestos de la fórmula (1) en los polimerizados puede ser de 0,1 a 100% y ajustarse dentro de estos límites a la eventual finalidad de empleo. Según si en la polimerización ha de sintetizarse un producto destinado directamente a un determinado fin, por ejemplo un polimerizado que haya de servir para preparar cuerpos moldeados, o si ha de obtenerse un agente protector propiamente dicho, que haya de incorporarse a una masa y proteger ésta contra la irradiación ultravioleta, se necesita un contenido menor o mayor de componentes de polimerización de la fórmula (1).
- 10.
- 15.

- Siempre que los polimerizados finales derivados de los compuestos de la fórmula (1) hayan de emplearse para proteger materiales orgánicos contra la acción nociva del calor, el aire, y, en particular, la irradiación ultravioleta, pueden distinguirse fundamentalmente tres tipos distintos de empleo, que cabe de realizar por separado o en combinación:
- 20.

- A. Se incorpora el agente estabilizador a un substrato, con el fin de proteger este substrato del ataque actínico de la irradiación ultravioleta, lo que evita la alteración de una o más propiedades físicas, como por ejemplo decoloración, va-
- 25.



320348

- riación de la resistencia al desgarró, fragilización, etc. y /o reacciones químicas suscitadas por los rayos ultravioleta, como por ejemplo procesos de oxidación. La incorporación puede hacerse antes de la preparación del substrato o durante ella, o también ulteriormente mediante un procedimiento apropiado, por ejemplo mediante un proceso de fijación semejante a un proceso tintóreo.
- 5.
- B. Se incorpora el agente antiactínico a un substrato, para proteger una o varias otras materias incorporadas al substrato, como por ejemplo colorantes, aprestantes, etc., con lo que puede producirse al mismo tiempo la protección del substrato mencionada en A.
- 10.
- C. Se incorpora el agente antiactínico a una "capa filtrante", con el fin de proteger del ataque de los rayos ultravioleta un substrato situado directamente debajo, o también a cierta distancia (en un escaparate, por ejemplo), pudiendo la capa filtrante ser sólida (película, lámina, apresto) o semi-sólida (crema, aceite, cera).
- 15.
20. El procedimiento para proteger materiales orgánicos contra la acción nociva del calor, el aire y, en particular, la irradiación ultravioleta se caracteriza, por lo tanto, por incorporarse al propio material orgánico que se ha de proteger o a un substrato que contenga este material, o
25. a una capa de filtro situada sobre el material que se ha de



320348

proteger, o por fijarse a estos materiales, polimerizados de hidroxifenil-1,3,5-triacinas de la fórmula (1).

En calidad de materiales orgánicos que pueden protegerse cabe mencionar, a título de ejemplo:

5. a) Materiales textiles muy en general, que pueden hallarse en cualquier forma, por ejemplo de fibras, hilos, hilaza, tejidos y géneros de punto o fieltro, y todos los artículos hechos con ellos; tales materiales textiles pueden estar constituidos por materias naturales de origen animal, como la lana y la seda, o de origen vegetal, como las materias celulósicas derivadas del algodón, del cáñamo, del lino, del lienzo, del yute y del ramio; por materias semisintéticas, como la celulosa degenerada, por ejemplo la seda artificial y las viscosas, con inclusión de la lana celulósica, o por materias sintéticas obtenibles por polimerización simple o mixta, por ejemplo poliacrilonitrilo, cloruro de polivinilo o poliolefinas como el polietileno y el polipropileno, o por policondensación, como los poliésteres y, sobre todo, las poliamidas. Es conveniente, en el caso de las materias semisintéticas, añadir ya el agente protector a una masa para hilar, por ejemplo a una masa para hilar de viscosa o de acetilcelulosa (con inclusión del triacetato de celulosa), y, en el caso de las masas destinadas a
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



320348

5. preparar fibras totalmente sintéticas, como sufiles de poliamida o masas para hilar de poliacrilonitrilo, incluir el agente protector en éstas antes, durante o después de la policondensación o, respectivamente, polimerización.
10. b) Materias fibrosas de otra clase, que no sean géneros textiles y que pueden ser de origen animal, como plumas, pelos y también pieles y cueros en verde, lo mismo que el cuero obtenido de estos últimos por adobo natural o químico y los artículos hechos con ellos; las de origen vegetal, como paja, madera, pasta de madera o materias fibrosas constituidas por fibras aglomeradas, como papel, cartón o madera prensada, y asimismo los materiales hechos con estos últimos; y
15. también las pasta de papel que sirven para fabricar éste (por ejemplo, pastas para la máquina holandesa).
20. c) Los agentes de revestimiento y apresto para los géneros textiles y el papel, por ejemplo los hechos a base de almidón o caseína o los hechos a base de resina artificial, como los de acetato de vinilo o de derivados del ácido acrílico.
25. d) Barnices y películas de diversa composición, por ejemplo los de acetilcelulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa y mezclas de celulosa,



320348

- como acetato y butirato de celulosa o acetato y propionato de celulosa; los de nitrocelulosa, acetato de vinilo, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, copolímeros de cloruro de vinilo
5. y cloruro de vinilideno, barnices alquídicos, polietileno, polipropileno, poliamidas, poliacrilonitrilo, poliéster, etc. Otro empleo para las hidroxifenil-1,3,5-triacinas es la incorporación a los materiales para embalaje y, en particular, a las cono-
10. cidas hojas transparentes de celulosa regenerada (viscosa) o acetilcelulosa. En este caso es conveniente, por lo general, añadir el agente protector a la masa con que se fabrican estas hojas.
15. e) Resinas naturales o artificiales, por ejemplo resinas epóxicas, resinas poliéstericas, resinas vinílicas, resinas poliestirénicas, resinas alquídicas, resinas aldehídicas como los productos de condensación de fenol, urea o melamina con formaldehído, poliuretanos y asimismo las emulsiones
20. de resinas artificiales (por ejemplo, emulsiones de aceite-en-agua o de agua-en-aceite). En este caso, el agente protector puede añadirse convenientemente antes de la polimerización, poliadición o respectivamente policondensación o durante ellas.
25. f) Materias hidrófobas que contienen aceites, grasas

320348

- 3 D



5. o ceras, como velas, ceras para el suelo, encáusticos para el suelo u otros para la madera, lustres para muebles y, en particular, los destinados a tratar superficies de madera claras, eventualmente blanqueadas.
10. g) Materiales naturales del tipo del caucho, como el caucho, la bálata y la gutapercha, o materiales sintéticos vulcanizables, como el policloropreno, los polisulfuros olefínicos, el polibutadieno o los copolímeros de butadieno y estireno (por ejemplo, Buna S) o de butadieno y acrilonitrilo (por ejemplo, Buna N), que también pueden contener además materias de relleno, pigmentos aceleradores de la vulcanización, etc., y en los que la adición de las hidroxifenil-1,3,5-triacinas retarda el envejecimiento y por tanto impide la alteración de las propiedades de plasticidad y la fragilización.
15. h) Preparados cosméticos, como perfumes, jabones y aditivos para el baño teñidos y sin teñir, cremas para la piel y para el rostro, polvos, repelentes y, en particular, aceites y cremas antisolares.
- 20.

25. Se comprende que estos polímeros son aptos como agentes protectores no sólo para los materiales sin te-



320348

ñir, sino también para los tejidos o pigmentados. En este caso la protección se extiende también a los colorantes, por lo cual en muchas ocasiones se logra una mejora muy evidente de la solidez a la luz. En ciertas circunstancias cabe combinar entre sí el tratamiento con el agente protector y el proceso de tinte o pigmentación.

5. Siempre que los materiales que acaban de reseñarse sean polimerizados de compuestos alquenílicos, cabe señalar una vez más que los productos de la fórmula (1) pueden en este caso incluirse en los productos con la polimerización, en lugar de incorporar los polimerizados listos.

10. Según la naturaleza del material que se haya de tratar, los requerimientos de actividad y duración y otras circunstancias, pueden variar dentro de amplios límites las cantidades del agente de estabilización, y en particular del agente antiactínico, que se han de incorporar a los respectivos materiales; por ejemplo, la cantidad puede elegirse tal que el material que se ha de proteger contenga finalmente alrededor de 0,01 a 60%, y preferentemente 0,1 a 2%, del compuesto de la fórmula (1) incorporado como componente polimérico.

15. Los polímeros de los compuestos de la fórmula (1) se distinguen, como agentes protectores contra la irradiación ultravioleta, sobre todo por las propiedades siguientes:

20. 1. Mediante la constitución polimérica se reduce la

25.

320348

-3 D



tendencia, que por lo demás es inherente a los aditivos de estabilización, de separarse por cristalización con el curso del tiempo en el substrato que se ha de proteger o incluso de rezumar de él, dos propiedades que conducen a un debilitamiento mecánico de los materiales orgánicos que se han de proteger.

5. 2. Los homopolimerizados de los compuestos de la fórmula (1) o los copolimerizados con gran porcentaje de tales compuestos (alrededor de 5 a 60%) son aptos como aditivos de estabilización de materiales orgánicos para los que normalmente es difícil hallar aditivos de estabilización compatibles.

10. Dado que los compuestos de la fórmula (1) que sirven de materias de partida en el procedimiento aquí expuesto son nuevos, a continuación se presentan algunas recetas de preparación para tales compuestos. En las recetas de preparación y en los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

15. 20. Recetas de preparación para compuestos de la fórmula (1).

A. Se disuelven en caliente, en 570 partes de benceno seco, 15 partes de 2,4-di-(2',4'-dimetil-fenil)-6-(2'',4''-dihidroxi-fenil)-1,3,5-triacina (preparada mediante reacción de Friedel-Crafts, por dos veces, entre 1 mol de cloruro de



320348

3 DIC. 1963

tricianógeno y

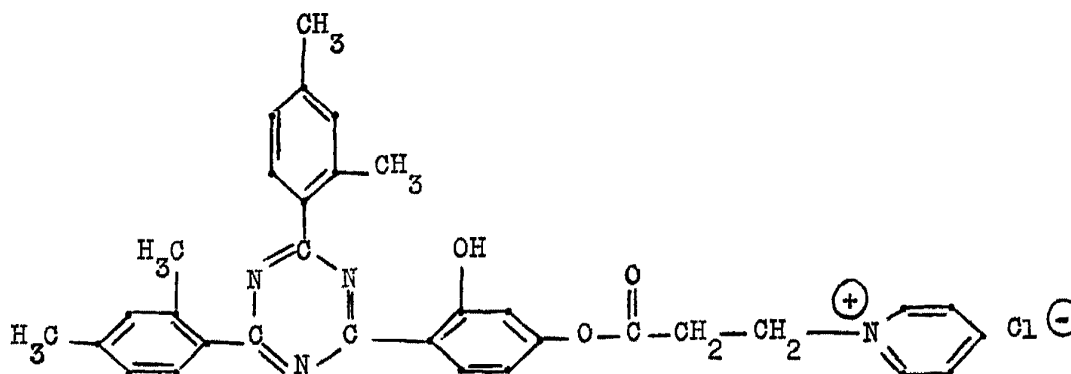
a) 2 moles de 1,3-dimetilbenceno en m-xileno y

b) 1 mol de resorcina en nitrobenzeno,

5. en ambos casos en presencia de cloruro de aluminio) y a esta solución se añaden 1/100 partes de tiodifenilamina y 5,95 partes de piridina. Agitando y en caliente, se instilan despacio 3,4 partes de cloruro de ácido acrílico, disueltas en 40 partes de benceno seco, y terminada la instilación se mantiene todavía la mezcla media hora a 70° C. Se separa por filtración, en caliente, el precipitado sedimentado, se le lava con benceno y se le seca. Se obtienen 15,2 partes de producto, de punto de fusión 196 a 198° C y de la fórmula
- 10.
- 15.

15.

20.



Este producto se disuelve en agua formando una

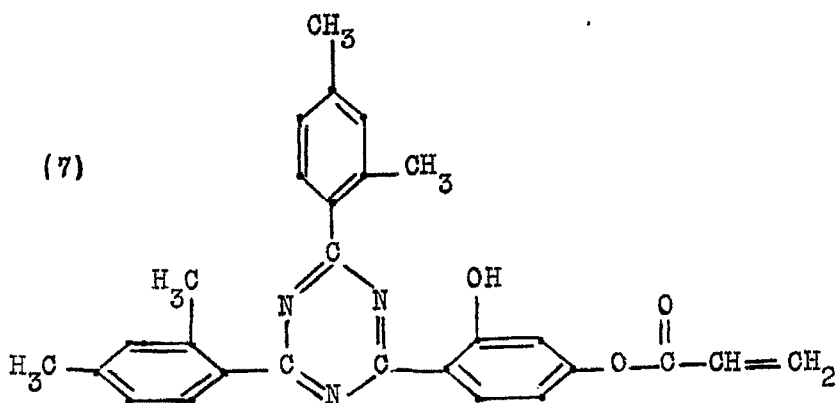
25. solución coloidal.



320348

15 partes del producto de la fórmula (6) se disuelven mediante agitación intensa en 2.000 partes de agua y luego se agregan a la solución 26 partes de NaOH 2-n. Al cabo de media hora de agitación, se separa por succión, se lava bien con un poco de ácido clorhídrico diluido y con agua y se seca. Se obtienen 11 partes de producto bruto, que se purifican mediante dos recrystalizaciones en acetona (carbón animal); punto de fusión: 151 a 153° C. El producto corresponde a la fórmula

10.



15.

20. B. Se procede tal como se ha indicado en A, pero en lugar de piridina se agregan 8,4 partes de trietilamina y se emplean 3,8 partes de cloruro de ácido acrílico. Se filtra todavía en caliente para separar del clorhidrato de trietilamina precipitado y se extrae luego el disolvente por completo en el evaporador giratorio. El residuo se recrystaliza por 25. dos veces en 35 a 50 partes de acetona, con adición de carbón



320348

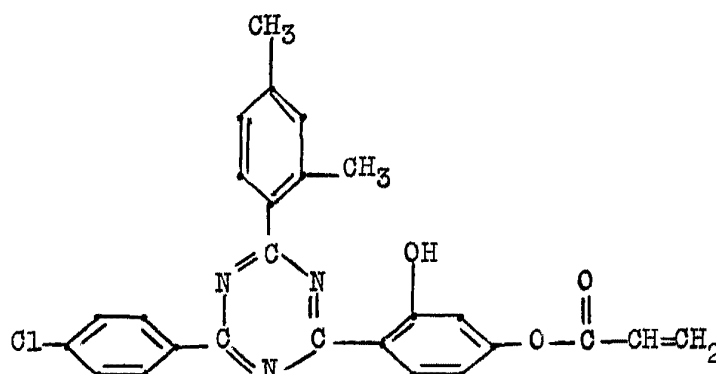
activo. Se obtienen 12 partes del producto de la fórmula (7), que funde a 154-155° C.

5. Si se reemplaza el cloruro de ácido acrílico por la cantidad equivalente de anhídrido de ácido acrílico, se obtiene igualmente, procediendo de manera análoga, el compuesto de la fórmula (7).

10. C. Se disuelven a 70° C, en 300 volúmenes de benceno seco, 18,15 partes de 2-(4'-clorofenil)-4-(2''4''-dimetilfenil)-6-(2''', 4'''-dihidroxifenil)-1,3,5-triacina. Se añaden 4,77 partes de trietilamina y 1/100 parte de tiofenilamina y luego se instila, agitando, una solución de 4,1 partes de cloruro de ácido acrílico en 60 volúmenes de benceno seco. Seguidamente se mantiene la solución a 70° C durante media hora todavía, se la enfría hasta la temperatura ambiente y, por succión, se la separa del clorhidrato de trietilamina. Del filtrado se extrae en vacío el disolvente. Se obtienen 17,4 partes (84% de la teoría) del compuesto de la fórmula

20.

(8)



25.



Punto de fusión: 117 a 119° C (después de recristalización en ciclohexano).

$C_{26}H_{20}O_3N_3Cl$	calculado: C 68,2 H 4,4 N 9,2
	hallado: C 68,0 H 4,4 N 9,1

5.

λ_{max} = 340 milimicras (épsilon =21400)

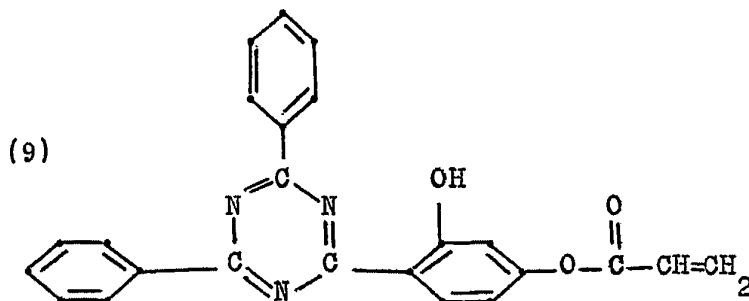
λ_{max} = 415 milimicras (épsilon =2800)

10.

D. Se suspenden a 70° C, en 200 volúmenes de benceno seco, 3,5 partes de 2,4-difenil-6-(2',4'-dihroxifenil)-1,3,5-triacina. Se añaden 1,085 partes de trietilamina y 1/100 parte de tiodifenilo y luego se instila, agitando, una solución de 0,935 partes de cloruro de ácido acrílico en 10 volúmenes de benceno seco. A continuación se agita a 75° C durante media hora todavía. Se deja enfriar hasta la temperatura ambiente, se separa la solución, por succión, del clorhidrato de trietilamina precipitado y se extrae del filtrado, en vacío, el disolvente. Se obtienen 4 partes (98% de la teoría) del compuesto de la fórmula

15.

20.

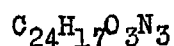


25.



320348

Punto de fusión: 161 a 163° C (después de recristalización en acetato de etilo).



5.	calculado:	C	72,90	H	4,33	N	10,63
	hallado:	C	72,76	H	4,43	N	10,55 .
	λ_{max}	= 343 milimicras (épsilon = 20800)					

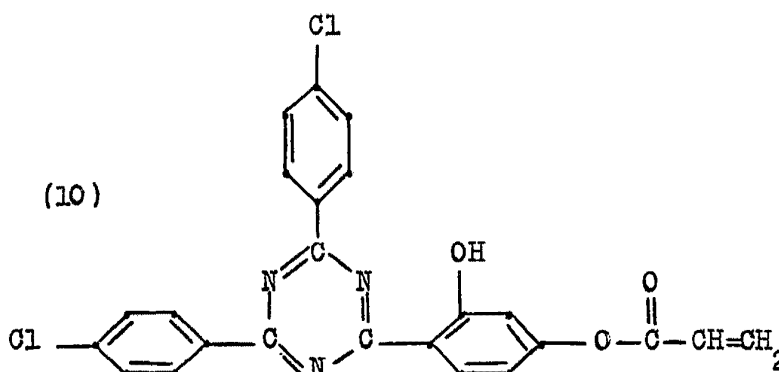
10. E. Se suspenden a 70° C, en 200 volúmenes de benceno seco, 7 partes de 2,4-di-(4'-clorofenil)-6-(2",4"-dihidroxifenil)-1,3,5-triacina. Se añaden 1,73 partes de trietilamina y 1/100 parte de tiodifenilamina y luego, agitando, se instila una solución de 1,6 partes de cloruro de ácido acrílico en 20 volúmenes de benceno seco. A continuación se agita a 65° C durante media hora todavía. Luego se deja enfriar hasta la temperatura ambiente y se separa la solución, por succión, del clorhidrato de trietilamina precipitado. Se evapora el filtrado en vacío, hasta sequedad, y se obtienen como residuo 6,6 partes (83% de la teoría) del
15. compuesto de la fórmula
- 20.



320348

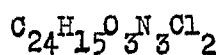
5.

(10)



10.

Punto de fusión: 201 a 202° C (después de recristalización en tolueno).



calculado: C 62,1 H 3,3 N 9,0

15.

hallado; C 62,0 H 3,2 N 9,0

lambda_{max} = 340 milimicras (épsilon =27800)

lambda_{max} = 420 milimicras (épsilon =2800).

20.

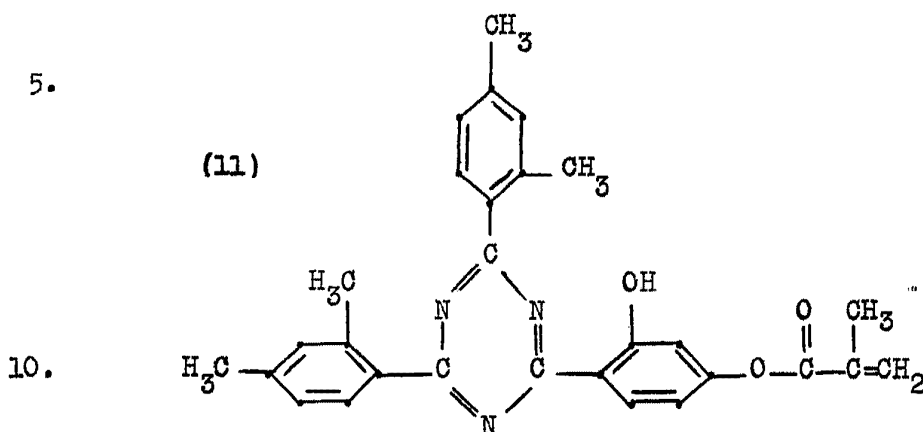
F. Se disuelven a 70° C, en 250 volúmenes de benceno seco, 15 partes de 2,4-di-(2',4'-dimetil-fenil)-6-(2'',4''-dihidroxi-fenil)-1,3,5-triacina y 4 partes de trietilamina, con adición de una pequeña pizca de tiodifenilamina. Luego se instilan, en el curso de 20 minutos, 4,15 partes de cloruro de ácido metacrílico, a 70° C, y a continuación se calienta en ligero reflujo durante 1 hora todavía. Después de

25. reposo, durante la noche, se separa la solución, por succión, del clorhidrato de trietilamina precipitado. Se evapora el



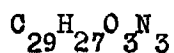
320348

filtrado en vacío, hasta sequedad, y se obtienen 12,6 partes (71,7% de la teoría) del compuesto de la fórmula



Punto de fusión: 122,5° C (después de recristalización en ciclohexano).

15.



calculado: C 74,8 H 5,8 N 9,0

hallado: C 74,7 H 5,8 N 9,0 .

EJEMPLO 1

20.

Agitando y con introducción de nitrógeno, se calientan a 75° C 5 partes del compuesto de la fórmula (7) en 15 partes de benceno y se polimeriza la mezcla por adición de 0,1 parte de nitrilo de ácido azo-bis-isobutírico, disuelta en 5 partes de benceno. La polimerización queda terminada

320348



al cabo de 6 horas. Se precipita con éter el polimerizado, se le separa por succión, se le lava con éter y se le seca. Este polimerizado se reblandece a 170-185° C. Es soluble en cloruro de metileno.

5.

E J E M P L O 2

10. Con introducción de nitrógeno y agitación, se calientan a 70° C 15,8 partes de estireno, 4 partes de acrilato de n-butilo y 0,2 partes del compuesto de la fórmula (7) en 42 partes de benceno y se polimeriza el conjunto por adición de 0,4 partes de nitrilo de ácido azo-bis-isobutírico disueltas en 4 partes de benceno. La polimerización queda terminada al cabo de 24 horas. Después de extendida sobre una placa de vidrio, la solución forma una película límpida e incolora, que absorbe la luz ultravioleta hasta unas 15. 350 milimicras.

E J E M P L O 3

20. Si se polimerizan, de la manera que se ha descrito en el ejemplo 2, 19,6 partes de estireno, 5,6 partes de acrilato de n-butilo y 2,8 partes del compuesto de la fórmula (7) en 58,8 partes de benceno, por adición de 0,56 partes de nitrilo de ácido azo-bis-isobutírico disueltas en 5,6 partes de benceno, se obtiene una solución que, después de ex- 25.



320348

tendida sobre una placa de vidrio, forma una película amarillenta límpida, que absorbe la luz ultravioleta hasta unas 350 milimicras.

5. E J E M P L O 4

10. 8,5 partes de metacrilato de estearilo y 1,5 partes de compuesto de la fórmula (7) se polimerizan en 11 partes de benceno por adición de 0,2 partes de nitrilo de ácido azo-bis-isobutírico, a 85° C. Al cabo de 6 horas se obtiene una solución viscosa, que, después de extendida sobre una placa de vidrio, forma una película débilmente amarillenta, límpida y que absorbe la luz ultravioleta.

15. Por el mismo procedimiento pueden polimerizarse 8 partes de metacrilato de estearilo y 2 partes del compuesto de la fórmula (7).

E J E M P L O 5

20. Se calienta a 80° C, con agitación e introducción de nitrógeno, una solución de 17,5 partes de estireno, 17,5 partes de metacrilato de n-butilo, 10 partes del compuesto de la fórmula (7) y 5 partes de ácido metacrílico en 52 partes de 1,2-dicloroetano. Después de añadir una solución de 0,38 partes de nitrilo de ácido azo-bis-isobutírico en 5 partes de 1,2-dicloroetano, se inicia la polimerización. Al ca-

25.

320348-3



bo de 20 minutos se añaden 0,38 partes de nitrilo de ácido azo-bis-isobutírico, disueltas en 5 partes de 1,2-dicloroetano, y al cabo de 2 horas más se agregan 0,25 partes de peróxido de benzoilo. La polimerización queda terminada después de unas 18 horas.

5. 72 partes del polimerizado de solución obtenido se agitan con una solución de 3,8 partes de sulfato de laurilo sódico en 15 partes de agua y se homogeneizan gradualmente con 95 partes de agua, mientras se ajusta con amoníaco acuoso concentrado a un pH entre 7,5 y 8,2. Después de la filtración se obtiene una dispersión finamente dividida, con un contenido seco de resina del 22%.

10. Esta emulsión es miscible con solución acuosa de gelatina y, después de secado al aire, forma con la gelatina una película límpida e incolora, que absorbe la luz ultravioleta hasta unas 350 milimicras.

E J E M P L O 6

En el amario calentador, se polimerizan previamente durante 2 días, a 60° C, 25 g de estireno destilado puestas en un frasco cerrado. Luego se añaden, agitando despacio, 0,05 g del compuesto de la fórmula (7) y 0,025 g de peróxido de benzoilo. A continuación se vierte la mezcla en un molde en forma de sillar y se la mantiene a 70° C durante 1 día. Después de solidificada y enfriada la masa, se

320348



- quiebra el molde. El bloque así obtenido se comprime a continuación en una presa hidráulica, a temperatura de 138° C y con presión de 150 kg/cm², para formar una placa de 1 mm de espesor. Las placas de poliestireno así preparadas son impermeables a la luz ultravioleta en la zona de las 280 a las 380 milimicras y completamente incoloras. En la exposición en el fadeómetro puede observarse una evidente mejora de la estabilidad a la luz, por cuanto dichas placas de poliestireno no presentan indicio ninguno de amarillamiento aún después de 200 horas de exposición, mientras que las placas que no contienen el citado compuesto de la fórmula (7) están amarillentas.
- 5.
- 10.

E J E M P L O 7

15. A partir de 5 partes del compuesto de la fórmula (9) se obtiene, por el procedimiento que se ha descrito en el ejemplo 1, un polimerizado que se reblandece a 205-210° C.

20. E J E M P L O 8

- A partir de 5 partes del compuesto de la fórmula (8) se obtiene, por el procedimiento que se ha descrito en el ejemplo 1, un polimerizado que se reblandece a 225-235° C.

320348



E J E M P L O 9

5. A partir de 5 partes del compuesto de la fórmula (10) en 64 partes de benceno, se obtiene, por el procedimiento que se ha descrito en el ejemplo 1, un polimerizado que se reblandece a 225-230° C.

E J E M P L O 10

10. Con introducción de nitrógeno y agitación, se calientan a 75° C, en 30 partes de benceno, 6 partes de metacrilato de metilo y 5 partes del compuesto de la fórmula (7) y se polimeriza el conjunto por adición de 0,2 partes de nitrilo de ácido azo-bis-isobutírico disueltas en 10 partes de benceno. Al cabo de 6 horas se enfría la solución, se precipita con éter el copolimerizado, se le separa por succión, se le lava con éter y se le seca. Este copolimerizado se reblandece entre 155 y 165° C.

E J E M P L O 11

20. Si se polimerizan a 75° C 6 partes de estireno y 5 partes del compuesto de la fórmula (7) en 30 partes de benceno, por medio de 0,3 partes de nitrilo de ácido azo-bis-isobutírico disueltas en 15 partes de benceno, se obtiene, al cabo de 10 horas, la solución de un copolimerizado, que se precipita con metanol, se separa por succión, se lava con
- 25.



320348

metanol y se seca. Este copolímero se reblandece a 135-140° C.

EJEMPLO 12

5. 5 partes de metacrilato de n-butilo y 5 partes del compuesto de la fórmula (7) se calientan a 75° C en 30 partes de benceno y se polimerizan por adición de 0,2 partes de nitrilo de ácido azo-bis-isobutírico disueltas en 5 partes de benceno. Al cabo de 10 horas se destila el disolvente en vacío. El copolimerizado se reblandece a 90-100° C.

10.

EJEMPLO 13

15. Se disuelven 5 partes de polietileno (ALKATHENE WNG-14) en 45 partes de ciclohexano por calentamiento a 80° C, con agitación e introducción de nitrógeno. Después del enfriamiento hasta 60° C, se trata la solución con 0,06 partes de peróxido de lauroilo, disueltas en 5 partes de ciclohexano. A los 10 minutos se añade 1 parte del compuesto de la fórmula (8). Se aumenta la temperatura hasta 80° C y se mantiene la mezcla a 80° C durante 4 horas. De la solución caliente se precipita la resina por vertimiento en 200 partes de acetona, se separa la resina por succión, se la lava con acetona y se la seca. Después de repetir por tres veces la precipitación en mezcla de ciclohexano-acetona, se reprecipita el polimerizado de injerto tres veces de 90 partes de xileno cada vez,
20. por medio de 90 partes de dioxano, se le separa por succión
- 25.



320348

a 50° C, se le lava primeramente con dioxano y luego con acetona y se le seca. Se obtiene un polietileno injertado, absorbente de la luz ultravioleta, que contiene 8% del compuesto de la fórmula (8). Análisis: hallado: N, O, 67.

5. El hecho de que se haya producido aquí una polimerización por injerto del compuesto de la fórmula (8) puede demostrarse mediante el siguiente ensayo comparativo:

- Se polimeriza 1 parte del compuesto de la fórmula (8) en 45 partes de ciclohexano, a 80° C, con agitación, e
10. introducción de nitrógeno, por medio de 0,06 partes de peróxido de benzoilo disueltas en 10 partes de ciclohexano. Al cabo de 4 horas se trata la mezcla con 5 partes de polietileno y se prosigue la agitación a 80° C hasta que el polietileno se ha disuelto. De la solución caliente se precipita la
15. resina por vertimiento en 200 partes de acetona, se separa la resina por succión, se la lava con acetona, se la seca y se la reprecipita por dos veces de 90 partes de xileno cada vez, por medio de 90 partes de dioxano; luego se la separa por succión a 50° C, se la lava con dioxano y a continuación
20. con éter y se la seca. El polietileno obtenido no absorbe la luz ultravioleta y no contiene el compuesto de la fórmula (8) como monómero ni como homopolímero.

E J E M P L O 14

25. Se disuelven en 45 partes de ciclohexano 5 partes



320348

- de polietileno mediante calentamiento a 80° C, con agitación e introducción de nitrógeno. Después del enfriamiento hasta 70° C, se trata esta solución con 0,02 partes de peróxido de lauroilo, disueltas en 5 partes de ciclohexano. Al cabo de 7 horas, se añaden 0,5 partes del compuesto de la fórmula (8). Se aumenta la temperatura hasta 85° C y se mantiene la mezcla durante 8 horas a esta temperatura. De la solución caliente se precipita la resina por vertimiento en 200 partes de acetona; se separa la resina por succión, se la lava con acetona, se la seca y se la reprecipita dos veces de 90 partes de xileno cada vez, por medio de 90 partes de dioxano; se la vuelve a separar por succión a 50° C, se la lava con dioxano y luego con acetona y se la seca. Se obtiene un polietileno injertado que absorbe la luz ultravioleta y que contiene 4% del compuesto de la fórmula (8).
5. de 7 horas, se añaden 0,5 partes del compuesto de la fórmula (8). Se aumenta la temperatura hasta 85° C y se mantiene la mezcla durante 8 horas a esta temperatura. De la solución caliente se precipita la resina por vertimiento en 200 partes de acetona; se separa la resina por succión, se la lava con acetona, se la seca y se la reprecipita dos veces de 90 partes de xileno cada vez, por medio de 90 partes de dioxano; se la vuelve a separar por succión a 50° C, se la lava con dioxano y luego con acetona y se la seca. Se obtiene un polietileno injertado que absorbe la luz ultravioleta y que contiene 4% del compuesto de la fórmula (8).
10. va con acetona, se la seca y se la reprecipita dos veces de 90 partes de xileno cada vez, por medio de 90 partes de dioxano; se la vuelve a separar por succión a 50° C, se la lava con dioxano y luego con acetona y se la seca. Se obtiene un polietileno injertado que absorbe la luz ultravioleta y que contiene 4% del compuesto de la fórmula (8).
15. que contiene 4% del compuesto de la fórmula (8).

Análisis: hallado: \bar{N} , 0,35.

E J E M P L O 15

- Se disuelven en 45 partes de benceno 5 partes de polietileno y 2 partes del compuesto de la fórmula (7) mediante calentamiento a 70° C, con agitación e introducción de nitrógeno. Después de añadir una solución de 0,12 partes de peróxido de benzoilo en 5 partes de benceno, se aumenta la temperatura hasta 85° C. Al cabo de 12 horas se precipita de la solución caliente la resina, por vertimiento en 200 partes
20. Se disuelven en 45 partes de benceno 5 partes de polietileno y 2 partes del compuesto de la fórmula (7) mediante calentamiento a 70° C, con agitación e introducción de nitrógeno. Después de añadir una solución de 0,12 partes de peróxido de benzoilo en 5 partes de benceno, se aumenta la temperatura hasta 85° C. Al cabo de 12 horas se precipita de la solución caliente la resina, por vertimiento en 200 partes
25. la solución caliente la resina, por vertimiento en 200 partes



320348

- de dioxano, se separa la resina por succión, se la lava con dioxano, se la seca y se la reprecipita dos veces de 90 partes de xileno cada vez, por medio de 90 partes de dioxano; se vuelve a separar por succión a 50° C, se lava con dioxano y
5. luego con acetona y se seca. Se obtiene un polietileno injertado que absorbe la luz ultravioleta y que forma una película límpida, débilmente amarillenta.

- Si se realiza la polimerización por injerto de la manera que se ha indicado con 2 partes del compuesto de la
10. fórmula (11), se obtiene igualmente un polimerizado que absorbe la luz ultravioleta.

EJEMPLO 16.

15. 10 partes de acrilonitrilo, 37 partes de acrilato de n-butilo, 2 partes de ácido acrílico, 1 parte del compuesto de la fórmula (7) y 15 partes de cloruro de metileno se emulsionan preliminarmente en una solución de 2,5 partes de ácido laurilsulfónico sódico en 69 partes de agua. Se calienta la mezcla a 60° C, con agitación e introducción de
20. nitrógeno, y se la trata con una solución de 0,12 partes de disulfato de peróxido potásico en 2,5 partes de agua y con una solución de 0,035 partes de metabisulfito sódico en 2,5 partes de agua. Al cabo de 45 minutos se añaden otra vez una
25. solución de 0,12 partes de disulfato de peróxido potásico en 2,5 partes de agua y una solución de 0,035 partes de metabi-



320348

- sulfito sódico en 2,5 partes de agua y se prosigue la polimerización durante 5 horas. Luego se enfría, se ajusta a pH 7 con amoníaco acuoso concentrado y se separan, filtrando bajo presión, pequeñas cantidades (0,5 partes) de coagulado. El látex finamente disperso da, sobre una placa de vidrio, una película límpida, débilmente amarillenta, que absorbe la luz ultravioleta.

E J E M P L O 17

10. En una calandria, se lamina a 140° C, para formar una lámina, una mezcla de 100 partes de polietileno (ALCATHENE WNG 14) y 4 partes del copolimerizado obtenido según el ejemplo 4, segundo párrafo. Luego se prensa esta lámina a temperatura de 130 a 140° C y con presión de 20 kg/cm², para formar una placa de 1 mm de espesor. La placa así obtenida es prácticamente impermeable a la luz ultravioleta y, después de 1000 horas de exposición en la prueba de xenon, no muestra signo alguno de amarilleo. El copolimerizado es muy resistente a la migración, pues aún al cabo de un período de almacenamiento de medio año no se advierte en la superficie ningún vestigio de agente antiactínico resumado o trasudado.

E J E M P L O 18

25. En una calandria, se convierte en una lámina, a



320348

- 170° C, una mezcla de 100 partes de polipropileno (Shell CMF 7929) y 0,5 partes del polimerizado obtenido según el ejemplo 9. Luego se prensa la lámina a temperatura de 230 a 240° C y con presión de 40 kg/cm², para formar una placa de 1 mm de espesor. La placa así obtenida es prácticamente impermeable a la luz ultravioleta. Aún después de 1000 horas de exposición en la prueba de xenon, no muestra ningún agrietamiento como el que se observa siempre en estas condiciones en las placas no protegidas. Además, mediante el tratamiento con percloroetileno a 30° C y durante 30 minutos, sólo se disuelve una pequeña cantidad (es decir, alrededor del 4%) del absorbente ultravioleta incorporado al polipropileno, mientras que con los absorbentes ultravioleta monomoleculares usuales hay que contar con la extracción del doble por lo menos, y a menudo incluso de toda la cantidad.
- 5.
- 10.
- 15.

E J E M P L O 19

- Por medio de un agitador rápido, se incorpora 1% del polimerizado del ejemplo 11 en un barniz nítrico de la composición siguiente:
- 20.

- 15 partes de lana de colodión de baja viscosidad y soluble en ésteres, constituida por 65% de nitrocelulosa (con un contenido de nitrógeno de 12%) y 35 partes de butanol
25. 3 partes de ftalato de dibutilo



320348

- 10 partes de resina alquídica de cacahuete, con un contenido de aceite de cacahuete del 42%,
- 8 partes de resina de condensación de cetona y formaldehído, con un punto de reblandecimiento de 100° C,
5. 18 partes de acetato de butilo
- 10 partes de acetona
- 3 partes de butanol
10. 2 partes de éter monoetílico de etilenglicol
- 10 partes de xileno
- 15 partes de tolueno
15. 6 partes de isopropanol
- 1 parte de aceite de silicona, solución al 1% en tolueno.

20. Este barniz se aplica a la madera de pino por medio de una pistola rociadora y la protege contra el oscurecimiento ulterior, como pudo comprobarse por medio de ensayos comparativos (exposición en el fadeómetro durante 50 horas, en comparación con un barniz de la composición indicada que no contenía ningún agente contra la irradiación ultravioleta).
- 25.

- - - - -



320348

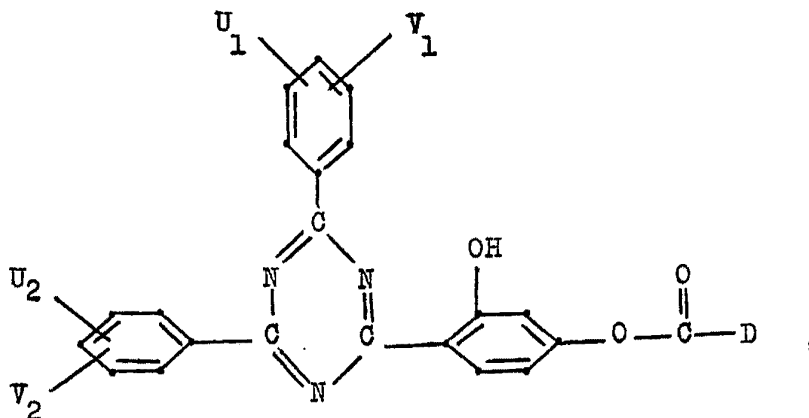
N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invencion las siguientes reivindicaciones:

5. 1.- Procedimiento para la síntesis de polímeros protegidos contra la acción de los rayos ultravioleta, por ligadura de grupos alquénílicos, caracterizado por hacerse reaccionar, con ayuda de catalizadores de polimerización, 0,1 a 100%, por lo menos, de un compuesto de la fórmula

10.

15.



donde

20.

U₁ y U₂ significan un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un grupo metílico,



320348

V_1 y V_2 significan un átomo de hidrógeno o un grupo metílico y

D significa un grupo alquénico de peso molecular bajo,

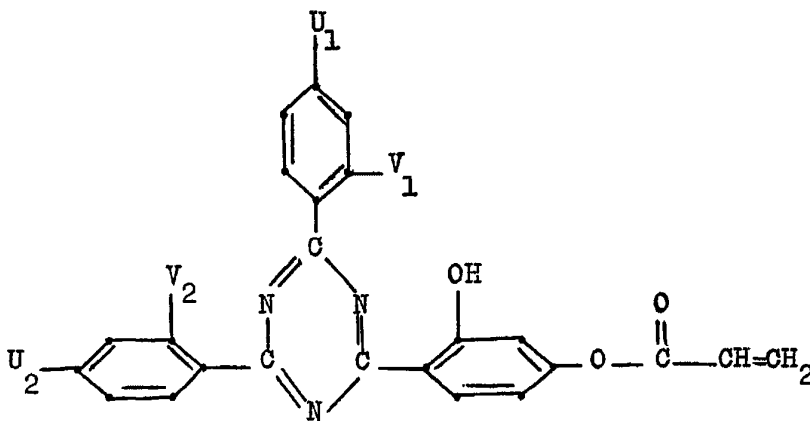
5.

y 99,9 a 0%, por lo menos, de otro compuesto capaz de reaccionar con los grupos alquénicos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en concepto de materia de partida, compuestos de la fórmula

10.

15.



20.

donde

U_1 y U_2 significan un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un grupo metílico y

V_1 y V_2 significan un átomo de hidrógeno o un grupo metílico.

25.



320348

- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por someterse a la homopolimerización el compuesto triacínico de las fórmulas indicadas.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por copolimerizarse con otros compuestos polimerizables el compuesto triacínico de la fórmula indicada.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por someterse a la polimerización por injerto los compuestos triacínicos de la fórmula indicada.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por efectuarse la polimerización en solución.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por efectuarse la polimerización en emulsión acuosa.
- 8.- Procedimiento para la síntesis de polímeros protegidos contra la acción de los rayos ultravioleta.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 38 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, a 3 de diciembre de 1965.

p. a. JAIME ISERN